

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
11 DE 3542932 A1

51 Int. Cl. 4:  
C11B 1/10  
B 01 D 11/02

21 Aktenzeichen: P 35 42 932.1  
22 Anmeldetag: 4. 12. 85  
23 Offenlegungstag: 11. 6. 87

Best Available Copy

DE 3542932 A1

71 Anmelder:

Hopfen-Extraktion HVG Barth, Raiser & Co, 8069  
Wolnzach, DE

74 Vertreter:

Wager, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 8000  
München

72 Erfinder:

Brunner, Peter, Dipl.-Chem. Dr., 8206 Bruckmühl, DE;  
Forster, Adrian, Dipl.-Ing. Dr.; Gehrig, Manfred,  
Dipl.-Chem. Dr., 8069 Wolnzach, DE

56 Recherchenergebnisse nach § 43 Abs. 1 PatG:

DE-AS 22 55 667  
DE-AS 22 55 666  
DE-OS 34 24 614  
DE-OS 21 27 596

DE-Z: Chem.-Ing.-Techn., 55, 1983, Nr. 4, S. 320-321;

52 Verfahren zur schonenden Extraktion von Ölsaaten

Bei der Extraktion ungesättigter Fettsäuren, insbesondere der diätetisch wertvollen  $\gamma$ -Linolensäure, aus Ölsaaten erhält man durch Verwendung flüssiger Kohlensäure bei überkritischen Drücken in guter Ausbeute rasch ein hellgelbes Öl mit hervorragenden Analysenwerten, welches ohne Nachbehandlung weiterverarbeitet werden kann.

DE 3542932 A1

Patentansprüche

- 
1. Verfahren zur schonenden Extraktion von Ölsaaten mit flüssigem Kohlendioxid bei überkritischen Drücken ohne Zusatz eines weiteren Lösungsmittels, wobei das zerkleinerte Ölsaat-Ausgangsmaterial von dem Extraktionsmittel durchströmt, das vom Extraktionsmittel aufgenommene Material durch Druckabsenkung und gegebenenfalls Temperaturerhöhung abgeschieden und gegebenenfalls das vom abgeschiedenen Extrakt befreite Extraktionsmittel verflüssigt, rekomprimiert und zurückgeführt wird, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Drücken von 100 bis 350 bar und Temperaturen von oberhalb 20°C und unterhalb der kritischen Temperatur extrahiert.
  2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Drücken von 200 bis 300 bar extrahiert.
  3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man bei oder oberhalb 250 bar extrahiert.
  4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das Extraktionsmittel zunächst bereits vorextrahiertes und danach frisches Ölsaat-Ausgangsmaterial durchströmen läßt und danach die Abscheidung durchführt.

Beschreibung

- Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur schonenden Extraktion von Ölsaaten mit flüssigem Kohlendioxid ohne Zusatz eines weiteren Lösungsmittels, wobei das zerkleinerte Ölsaat-Ausgangsmaterial von dem Extraktionsmittel durchströmt, das vom Extraktionsmittel aufgenommene Material durch Druckabsenkung und ggfs. Temperaturerhöhung abgeschieden und ggfs. das vom abgeschiedenen Extrakt befreite Extraktionsmittel verflüssigt, rekomprimiert und zurückgeführt wird.
- Pflanzenfette und -öle werden aus dem Samen (im geringeren Umfang aus dem Fruchtfleisch) ausgewählter Rohstoffe im industriellen Maßstab üblicherweise durch Auspressen, Extraktion oder Ausschmelzen gewonnen. Zur Vorbehandlung werden die Ölsaaten gereinigt und zerkleinert. Je nach Ölgehalt schließt sich dann eines der eben genannten Verfahren an, wobei dem Auspressen eine Extraktion folgen kann, falls die Presskuchen noch erhebliche Rückstände an Öl aufweisen. Die Öle und Fette müssen anschließend weiteren Reinigungsschritten (Entschleimung, Entsäuerung, Bleichung, Desodorierung) unterzogen werden, um sie für den menschlichen Genuß tauglich zu machen.
- So ist beispielsweise aus der DE-OS 33 43 478 eine Kombination aus Gegenstromextrakteur mit Perkulationsprinzip und Schneckenpresse bekannt.
- Als Lösungsmittel für die industrielle Extraktion wird hauptsächlich eine Benzinfraktion (Hexan, Heptan, Octan) eingesetzt, welche unter 100°C siedet. Diese Komponenten sind brennbar, explosionsgefährlich und müssen aus den Extraktionsrückständen ausgetrieben werden.
- Durch Verwendung von verdichteten, unbrennbaren Gasen als Lösungsmittel wird das Problem des Explosionsschutzes bedeutungslos. Auch Rückstände treten nicht auf, da bei Druckabsenkung auf atmosphärische Bedingungen die Lösungsmittel gasförmig abgegeben werden.
- Die Extraktion von ölhaltigen Pflanzenteilen, wie Kopra, Sonnenblumensamen, Sojabohnen und Erdnußkernen, mit in bezug auf Druck und Temperatur überkritischen, gesundheitlich, geschmacklich und chemisch unbedenklichen Gasen, insbesondere CO<sub>2</sub> als Lösungsmittel, ist aus DE-OS 21 27 596 bekannt.
- In den dort aufgeführten Beispielen werden die Pflanzenteile in einem Druckbehälter vorgelegt und bei 280 bar bis 300 bar und bei ca. 50°C von trockenem CO<sub>2</sub> durchströmt.
- Die Abtrennung des gelösten Öles vom Lösungsmittel erfolgt durch Dichterniedrigung, d. h. durch Druckabsenkung, evtl. in Kombination mit einer Temperaturerhöhung. Das nunmehr gereinigte Lösungsmittel wird anschließend rekomprimiert und erneut dem Extraktionsbehälter zugeführt.
- Die Verwendung einer Kombination aus Gas und Flüssigkeit zur extraktiven Bearbeitung von pflanzlichen und tierischen Materialien ist aus der DE-OS 28 44 781 bekannt. Ganz abgesehen davon, daß ein Gemisch die Abtrennung des Gelösten erschwert, liegen auch hier brennbare Mischungen vor.
- Ausführliche Untersuchungen zum Löslichkeitsverhalten u. a. von fetten Ölen in CO<sub>2</sub> wurden von Stahl und Mitarbeitern durchgeführt. Verwendung fand hauptsächlich in bezug auf die Temperatur überkritisches, aber auch unterkritisches CO<sub>2</sub>. Die Autoren stellen fest, daß bei 40°C die Löslichkeit von Öl aus Sojabohnen mit zunehmendem Druck steigt. Im Vergleich zu ca. 700 bar wird bei ca. 250 bar etwa die vierfache Gasmenge benötigt, um die gleiche Ölmenge zu lösen (veröffentlicht in: J. Agric. Food Chem., Vol. 28, No. 6, 1980, S. 1153—1157). In der US-Patentanmeldung 36 42 90 (1982) wird dieses Wissen als Stand der Technik bestätigt. Bevorzugt wird in dieser Schrift jedoch die Extraktion der zerkleinerten Sojabohnen oberhalb von 60°C und oberhalb 550 bar durchgeführt, wo die Löslichkeit von Triglyceriden in CO<sub>2</sub> gemäß den Abb. 1 und 2 dieser Schrift drastisch zunimmt.
- Die bis jetzt beschriebenen Schriften und Veröffentlichungen (zusammengefaßt z. B. bei Eggert und Stein, Techn. Mitt. Krupp, Werksberichte, Band 42 (1984), S. 7—16) zeigen durchgängig den Trend, die Massenware Ölsaaten so wirtschaftlich wie möglich und in bester Ausbeute zu extrahieren. Durch unbedenkliche verdichtete Gase als Lösungsmittel sollen die Probleme der konventionellen Extraktion (brennbare organische Lösungsmittel, Rückstände an Lösungsmitteln in evtl. als Futtermittel tauglichen Trebern, Raffination des rohen Öles) überwunden werden.
- Jedoch eignet sich eine Anwendung derartiger drastischer Extraktionsparameter (hohe Temperaturen, sehr hohe Drücke) überhaupt nicht für die Extraktion sehr empfindlichen Materials, wie von Ölen, welche einfach oder mehrfach ungesättigt sind, den sog. essentiellen Fettsäuren. Bei ihnen kommt es nämlich darauf an, daß

durch die Extraktion Begleitstoffe, wie z. B. Chlorophyll, welche eine Autoxidation der Fettsäuren fördern können, nicht mitextrahiert werden.

Die Extraktion von z. B. Soja, Mais und Knochen mit flüssigen Gasen bei 0 bis 100°C, darunter auch mit Kohlendioxid von 130°C, ist aus der DE-PS 23 63 418 bekannt. Die aufgetragenen Drücke lagen hierbei jedoch lediglich im Bereich des kritischen Druckes des Gases. Diese Bedingungen sind zwar schonend, jedoch wegen langer Extraktionszeiten bei Kohlendioxid (etwa 5 Stunden) nicht wirtschaftlich.

Aufgabe der Erfindung ist daher die Schaffung eines schonenden Extraktionsverfahrens der eingangs angegebenen Gattung, das sich bei wirtschaftlich tragbaren Extraktionszeiten durchführen läßt.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man bei dem eingangs angegebenen Verfahren bei Drücken von 100 bis 350 bar und Temperaturen von oberhalb 20°C und unterhalb der kritischen Temperatur extrahiert.

In der bereits zitierten Veröffentlichung J. Agric. Food Chem. 1980, 28, 1153—1157 wird erwähnt (Seite 1155 und Fig. 5), daß die Löslichkeit von Ölen in Kohlendioxid nicht nur bei 40°C, sondern auch bei 20°C mit dem Druck steigt. Beide Löslichkeitskurven schneiden sich bei ca. 250 bar, so daß bei kleineren Drücken bei 20°C und bei höheren Drücken bei 40°C die Löslichkeit für Sojaöl in CO<sub>2</sub> besser ist. Dieses Verhalten scheint allgemeiner Natur zu sein (siehe K. W. Quirin, Fette-Seifen-Anstrichmittel, 84, Nr. 12, 1982, S. 460—468; insbesondere S. 464, Abb. 3a).

Gemäß diesem Kurvenverlauf würden aus Gründen des minimalen Bedarfs an Lösungsmittel zumindest bei höheren Drücken immer überkritische Temperaturen zur Extraktion angewandt werden. Aber auch bei niedrigen Drücken stellte der Fachmann höhere Temperaturen ein, weil bekanntermaßen mit zunehmender Temperatur die Diffusion der zu lösenden Moleküle aus der Zellmatrix besser ist und deshalb die Extraktionszeit sinkt.

Erfindungsgemäß gelingt es trotzdem, in überraschend kurzer Zeit qualitativ hochwertige Öle zu erhalten. Die so gewonnenen Öle können ohne größere Nachbehandlung eingesetzt werden und sind ausreichend lange lagerfähig.

Rohstoffe für ungesättigte Fettsäuren sind u. a. Hanfö, Nußöl, Sojaöl und Rapsöl. Die diätetisch besonders wertvolle  $\gamma$ -Linolensäure 18 : 3 (6, 9, 12) kommt z. B. in den Samen von roten und schwarzen Johannisbeeren sowie Stachelbeeren vor (siehe dazu EU-Anmeldung 00 92 085).

Weitere bevorzugte Quellen für  $\gamma$ -Linolensäure sind u. a.:

Name	Ölgehalt/Gew.-%	Anteil an $\gamma$ -Linolensäure/%
<i>Borago officinalis</i> (Borretsch)	28—34	20—24
<i>Oenothera biennis</i> (Nachtkerze)	18—22	7—12
<i>Anchusa italica</i>	ca. 19	16—18
<i>Echium vulgare</i>	ca. 27	10—12
<i>Symphytum officinale</i>	ca. 24	22—24

Gemäß den in der folgenden Tabelle 1 zusammengefaßten Beispielen wird die Extraktion von Nachtkerzensamen erläutert. Die Beispiele bedeuten jedoch keine Begrenzung der Ansprüche auf die genannten Ölsorten und -quellen. Beispiele 1, 2 und 7 bis 11 sind Vergleichsbeispiele und durch Zusatz des Buchstaben (V) gekennzeichnet.

Zur Extraktion wird das zerkleinerte Ausgangsmaterial, welches auch bereits vorgepreßt sein kann, in einen Druckbehälter eingefüllt und nach dem Druckaufbau vom Lösungsmittel durchströmt. Bevorzugt werden mehrere Behälter zusammengeschaltet, so daß das Lösungsmittel zunächst vorextrahiertes und dann frisches Saatgut durchfließt und sich dabei bis zur Sättigung mit Öl belädt (Gegenstromextraktion).

Zur Trennung des gelösten Öles vom Lösungsmittel wird der Druck abgesenkt. Dabei fließt das Öl in einen Abscheidebehälter und wird von dort über ein Ablaufventil entnommen.

In einer bevorzugten Durchführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das vom Öl befreite gasförmige Lösungsmittel verflüssigt, rekomprimiert und den Extraktoren wieder zugeführt.

Der Druck im Abscheidebehälter liegt zwischen Sättigungsdruck und 100 bar, bevorzugt zwischen 60 und 80 bar. Die Temperatur sollte 10—20°C oberhalb derjenigen in den Extraktionsbehältern liegen, um eine Wasserabscheidung zu vermeiden. Mit dieser Maßnahme läßt sich erreichen, daß der Wassergehalt der CO<sub>2</sub>-Extrakte den der mit Hexan gewonnenen Extrakte nicht übersteigt und bei ca. 0,5 Gew.-% liegt.

Neben einem niedrigen Wassergehalt sind Peroxidzahl und Farbe wichtige Kriterien für die Haltbarkeit des Öles. Bei den erfindungsgemäßen Extraktionsbedingungen resultiert ein Öl mit heller Farbe und niedriger Peroxidzahl. Dadurch ist sichergestellt, daß ein oxidativer Verderb durch einen Sauerstoffgehalt bzw. durch einen Gehalt an Chlorophyll (Oxidationsvermittler) unterbleibt.

Im Vergleich zur Hexanextraktion wird durch die inerte Atmosphäre bei der CO<sub>2</sub>-Extraktion die Peroxidzahl "automatisch" verringert. Für den Gehalt an Farbstoff (Chlorophyll) gilt das nicht gleichermaßen. Lediglich bei der erfindungsgemäßen Extraktionstemperatur von 25°C ist der grüne Farbton verschwunden (Tab. 1). Soll also ein qualitativ hochwertiges und haltbares Öl gewonnen werden, muß bei den erfindungsgemäßen niedrigen Temperaturen extrahiert werden. Im Gegensatz zu den Angaben in J. Agric. Food Chem. a. a. O. S. 1155 existiert

außerdem im erfindungsgemäßen Druckbereich für die Extraktion ein Ausbeutemaximum bei ca. 250 bar, so daß bevorzugt bei 200 bis 300 bar, insbesondere innerhalb des allgemeinen oder bevorzugten Druckbereichs bei oder oberhalb 250 bar, extrahiert wird. Die bevorzugte Extraktionstemperatur liegt bei 25°C. Eine Extraktion außerhalb des erfindungsgemäßen (Druck- und) Temperatur-Bereiches führt lediglich zu einer hohen Ausbeute an grün gefärbtem Öl; hierzu ist (neben einer Extraktion mit Hexan) überkritisches CO<sub>2</sub> bei 300 bar und 40°C anzuwenden (Tab. I). Gemäß der beschriebenen Literatur (US-Anmeldung 3 64 290) sind noch höhere Drücke vorzuziehen.

Die in der Tabelle I angeführten Ausbeuten wurden nach einem Durchsatz von 60 kg CO<sub>2</sub>/kg Saat erhalten. Bei einem größeren Durchsatz, der allerdings wirtschaftlich nicht vertretbar ist, stiege die Ausbeute an Gesamtöl noch leicht an. Gleichzeitig nimmt aber der Anteil an  $\gamma$ -Linolensäure ab, da diese gut löslich ist und somit bereits vollständig bei den bevorzugten Bedingungen extrahiert ist.

Die niedrigen Säurezahlen der CO<sub>2</sub>-Extrakte ergeben sich aus einer zeitlichen Fraktionierung (Ölsäuren sind schlechter löslich als die entsprechenden Lipide) und sind erwünscht.

Die weiterhin in Tabelle I aufgeführten Jodzahlen sowie Verseifungszahlen scheinen vom Extraktionsverfahren unabhängig zu sein. Das ist nicht verwunderlich, geben sie doch Auskunft über das durchschnittliche Molekulargewicht bzw. den Gehalt an ungesättigten Bindungen.

Tabelle I  
Extraktion von Nachtkerzensamen (probegeteilt und mit Retschmühle, 0,5 mm Sieb, gemahlen)

Beispiel Extraktionsmittel	1 (V) Hexan (Saxlet)	2 (V) 3 4 5 6 7 (V) 8 (V) 9 (V) 10 (V) 11 (V) ← CO <sub>2</sub> (60 kg/kg Samen) →									
Temp. (°C)	69	25	25	25	25	25	40	40	40	60	80
Druck (bar) der Extraktion	1	80	150	200	250	300	200	250	300	300	300
Dauer (Std.)	5	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Ausbeute/Gew.-%	20.9	14.4	18.0	18.8	19.2	19.0	19.6	20.3	20.7	19.9	18.6
Ausbeute/% relativ zu Hexan	100	69	86	90	92	91	94	97	99	95	89
Relativgehalt/% an $\gamma$ -Linolensäure	9.8	11.1	10.8	10.5	10.6	10.5	10.3	10.2	10.0	10.2	9.9
Säurezahl	3	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.8	0.8	0.8	1.4	1.7
Peroxidzahl	4	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Jodzahl	150	155	155	153	152	153	152	150	150	150	150
Verseifungszahl	190	189	189	189	189	189	190	190	190	190	190
Farbe	grün	gelb	gelb	gelb	gelb	gelb	hell- grün	hell- grün	hell- grün	grün	grün